BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-168343

(43)Date of publication of application: 03.07.1989

(51)Int.Cl.

B01J 23/64 B01D 53/36

B01J 23/89

(21)Application number: 62-325048

(71)Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing:

22.12.1987

(72)Inventor: OZAWA MASAKUNI

KIMURA MAREO ISOTANI AKIO

(54) EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the durability of a catalyst at a temperature of not less than 900° C, by forming an exhaust gas purifying catalyst of a complex oxide of perovskite structure expressed in the specific general formula, a heat resisting complex oxide and noble metals. CONSTITUTION: An aqueous solution mixed in a predetermined stoichiometric proportion with a metal salt, e.g., nitride constituting a complex oxide having perovskite structure expressed in the formula I (wherein Ln represents rare earth metal, A represents alkali earth metal and M represents any one of transition metals $0 \le x \le 1$) is prepared. Thereafter, the carrier powder consisting of a heat resisting complex oxide, after being impregnated with the aforesaid metal salt water, is baked at about 100° C for 5W12 hours and further baked at a temperature of 700W800° C for 5W10 hours to cause the thermal decomposition of the metal salt, thereby carrying thereon the oxide of perovskite structure, on which noble metal catalyst such as Pt, Pd and Rh are further carried.

Uni-AAAMO,

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

JEST AVAILABLE COFY

[Date of extinction of right]

t

.

BEST AVAILABLE CONY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

平1-168343

@Int,Cl,4	識別記号	庁内整理番号		❸公開	平成1年(198	9)7月3日
B 01 J 23/64 B 01 D 53/36 B 01 J 23/89	1 0 4 1 0 4	A-8017-4G A-8516-4D A-8017-4G	審査請求	未請求	発明の数 1	(全6頁)

9発明の名称 排気ガス浄化触媒

②特 願 昭62-325048

❷出 願 昭62(1987)12月22日

砂発 明 者 小 正 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会 社费田中央研究所内 明 ⑦発 者 木 村 希 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会 社費田中央研究所内 ⑦発 明 者 彭 駬 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会 社豊田中央研究所内 创出 館 人 株式会社豊田中央研究 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

所 10代 理 人 弁理士 高橋 克彦 外1名

明 却 章

1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

(I) 一般式 L n 1-x A x M O s (L n は希土類金属、A はアルカリ土類金属、M は遷移金属のいずれも 1 種または 2 種以上、0 < x < 1) で示されるペロブスカイト型構造の複合酸化物と、耐熱性を有する複合酸化物と、賃金属とを共存させたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

(2) 耐熱性複合酸化物は、一般式ABO。、LnA LO。、またはLn B O O (Aはアルカリ土類金属、BはT I、ZrまたはHf、Lnは希土類金属のいずれも1種または2種以上)で示される化合物から選ばれた1種または2種以上である特許請求の範囲第(1)項記載の排気ガス浄化用触媒。

(3) 貴金属は、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osから遊ばれた1種または2種以上である特許

請求の範囲第(1)項記載の排気ガス浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、900℃以上で用いられる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および酸化窒素 (NOェ)の浄化性能に優れた排気ガス浄化用三元触媒に関するものである。

(従来技術および問題点)

希土類金属、アルカリ土類金属および遷移金属から構成されるペロブスカイト型構造を存する複合酸化物は、CO、HCおよびNO。を浄化する安価な排気がス浄化用三元触媒として実用化が期待されており、特許出願(特開昭59-87046、60-82138)もなされてい以下においたでは、いずれも800で以下に自動は、いずれも800で以上の高温域に対する地域のように900で以上の高温域に対けて、対ス用触媒のように900で以上の高温での耐火では、強圧する必要がある場合には、従来の性能で

DEST AVAILABLE COFY

特開平1-168343(2)

〔発明の目的〕

本発明は、ペロプスカイト型構造を有する複合 酸化物を触媒成分として900℃以上の高温度で 長時間用いた場合の問題点であるシンタリングお よび担体との反応による活性低下を防ぎ、該触媒 成分を高分散状態に難持し得る担体の検討並びに 該触媒成分のNOx 浄化能の改善により、900

化物に強固に密着するようになる。そのため、触 媒成分のマイグレーションが抑えられ表面積減少 による触媒活性の低下が効果的に防止される。こ れらの効果は、触媒成分を耐熱性複合酸化物切束とに 担持して用いる場合ならびに触媒成分粉末とに 性複合酸化物切束とを混合して使用する場合とも に有効に発揮され、900℃以上の高温で長時間 使用した後でも、触媒成分も担体上に高分散状態 で維持し、あるいは耐熱性複合酸化物粉末間に高 分散に存在せしめることができる。

 で以上の高温度にて耐久性のある脾気ガス浄化用 三元触媒の提供を目的とするものである。

(発明の説明)

本発明は、一般式しni-xAxMOa (しnは希土類金属、Aはアルカリ土類金属、Mは遷移金属のいずれも1種または2種以上、0 < x < 1)で示されるペロブスカイト型構造の複合酸化物と、耐熱性を有する複合酸化物と、黄金属とを共存させたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。

本発明の特徴の第1は、ペロプスカート型構造の複合酸化物からなる触媒成分に耐熱性の酸性の酸化物を共存させた点にある。 接耐熱性複合酸化 は900℃以上の高温においても熱的に安定を放水のでは来用いられてきたA ℓ₂○□等と異なり、接触成分と反応することがなく、その結果ペロない、使成分となるを放棄が大け、耐熱性複合酸化物と触媒成分とはアルカリ土類金属をといて、耐熱性複合酸をといて、触媒成分が耐熱性複合酸がわずかに固溶しあい、触媒成分が耐熱性複合酸

のNOx 浄化館を達成できる。 貴金属はベロブスカイト型構造の複合酸化物上に担持されるが、該複合酸化物が900℃以上の高温でも耐熱性複合酸化物上に高分散に担持されているので、食金属もシンタリング等が起きにくく、浄化活性が高度に維持される。このように本発明に係る触媒は、900℃以上の高温にて耐久性のある安価な排気ガス浄化用三元触媒である。

〔実施旗様の説明〕

持開平1-168343(3)

耐熱性複合酸化物は、一般式ABO』、LnA &O』、またはLn。B。O,(Aはアルカリ土類金 属、BはTi、ZrまたはHf、Lnは希土類金 属の1種または2種以上)で示される化合物からの はれた1種または2種以上で用いる。これのの 化合物は触媒成分の担体として広く用いられている A&O。等と同様の状態(形状、粒度、純度、 比表面積等)で用いればよい。例えば比表面積 放媒成分を高分散に保持するため、10㎡/8か 望ましい。通常市販材を使用すれば充分である。

他の触媒成分である貴金属は、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、またはOsから選ばれたI種または2種以上を用いる。これらの貴金属のうちPdを用いた場合にNO。浄化特性が最も向上する。該貴金属の量は触媒全量に対し0.01~2重量%が望ましい。0.01%より少ないとNO。浄化性能の向上が不十分であり、また2%を越える量を添加しても性能の向上が飽和する。これら貴金属は、従来の三元触媒において通常用いられている状態(粒度、純度、比衷面積等)で用いる。

貴金属を担持して用いてもよい。ペロブスカイト 型構造の複合酸化物の微粉末の製造は、まず、そ れを構成する各金属の硝酸塩、シュウ酸塩等を混 合した水溶液に、所定量の炭酸ナトリゥム、炭酸 アンモニウム等の中和剤を加え共沈させる。次に 該混合物を水洗、ろ過、乾燥し、500~600 でで3~5時間大気中で焼成した後、粉砕し、さ らに700~800℃で3~5時間大気中で焼成 し、微粉末とする。該粉末の比衷面積は、少なく とも数㎡/8以上であることが必要である。この ように製造したペロプスカイト型構造の複合酸化 物微粉末に市販の耐熱性複合酸化物粉末を混合し、 さらに該混合粉末に貴金属を上述したと同様の方 法で担持し、目的とする触媒とする。該触媒はこ れにバインダーを添加し所定の形状に成形して用 いたり、または水を加えスラリー状として基材に 塗布して用いることもできる。

また、基材に耐熱性複合酸化物を被覆した後、 触媒成分であるペロプスカイト型構造の複合酸化 物および資金属を担持して用いることもできる。 本発明に係る触媒は、通常、触媒を製造するために行われている方法によって製造する。次に製造法の一つの例を説明する。

また、ペロブスカイト型構造を有する複合酸化 物の微粉末と耐熱性複合酸化物の微粉末を混合後、

(実施例)

本発明の実施例を以下に説明するが、本発明は これに限定されるものではない。

実施例1~7は耐熱性複合酸化物上にペロプスカイト型構造の複合酸化物と貴金属を担持した触媒、実施例8 および9 は耐熱性複合酸化物とペロプスカイト型複合酸化物混合粉末を得て、該混合粉末に貴金属を担持した触媒について説明したものである。

実施例 1

担体として市販の比較面積18㎡/8、純度99%以上のSr2r0。粉末70gを用意し、これに硝酸ランタン(La(Nos)。・6 HzO)44.1g、硝酸ストロンチウム(Sr(NOs)z)5.39gおよび硝酸コバルト(Co(NOs)z・6 HzO)37.05gを溶解した水溶液100 配を加え混合後、110℃、10時間大気中で乾燥した。その後大気中で800℃、3時間焼成を行い、上記硝酸塩を熱分解し、Sr2r0z上にCoを含有するペロブスカイト型構造を有する複合

DEST AVAILABLE COPY

特開平1-168343(4)

酸化物(Lao.eSro.eCoOs)を担持した粉 末を得た。

その後、該初末に、硝酸パラジウム水溶液を含設させ、110℃、10時間大気中で乾燥し、さらに大気中で600℃、3時間の焼成を行って、0.5 食量%のPdを担持した触媒(試料Mol)を調製した。この触媒の成分は、重量比でSr2r0。: Lao.eSre.sCoOs: Pd = 70:30:0.5であった。

実施例2

実施例1のSr2r0。の代わりにSrT10。の40gを用い、硝酸ランタンを60.1g、硝酸ストロンチウムを29.4g、硝酸コバルトの代わりに硝酸マンガン(Mn(NOェ)。・6H。O)の79.7gを溶解した水溶液200gを加えるほか、同様の操作によりPdを0.5重量%担持した触媒(試料№2)を調製した。本実施例によって得られた触媒の成分を第1妻に示す(以下の実施例においても同様に第1妻に示す)。

実施例3

造の複合酸化物と耐熱性複合酸化物がLaALO。、貴金属がPoiよりなる触媒を調製した。

まず、LaALO。粉末を作製した。 r -AL。 〇。 (純度99%) 100gを用窓し、接粉末を 硝酸ランタン (La(Nos)。・6H。〇)425 gを溶解した水溶液400gに加え、混合後、腐 発乾固し、次いで大気中で600℃、3時間焼成 後、さらに大気中で900℃、8時間焼成するこ とにより合成した。

次に該LaALO。粉末50gに対し、硝酸ランタン5817g、硝酸ストロンチウム1895g、硝酸マンガン3213g、硝酸コバルト3258gを溶解した水溶液150gを加え、混合後、110℃、10時間、大気中で乾燥した。その後、大気中で800℃、3時間焼成を行い、上記硝酸塩を熱分解し、LaALO。上にベロブスカイト型構造の複合酸化物La。。Sr。。м n。。 C o。。。O。を担待した粉末を得た。

次に、実施例1と同様に硝酸パラジウム水溶液 を用いて、1重量%のPdを担待した触媒(試料 担体として、市販のSrZrО。粉末(純度99%以上)50gを用意し、これに硝酸ランタン741g、硝酸ストロンチウム905g、硝酸コバルト249g、硝酸鉄(Fa(NO。)。9H。〇)5185gを溶解した水溶液160㎡を加え、返合後、大気中で110で、10時間乾燥した。さらに、実施例1と同様に大気中で800で、3時間焼成し、SrZrO。上にペロプスカイト型複合酸化物La。。Sr。。。Co。。。Fe。。・O。を担持した粉末を得た。その後、実施例1と同様に、硝酸パラジウム水溶液を用いて、Pdを0.5重量%担持した触媒(ば料約3)を餌製した。

実施例 4

実施例3の硝酸ランタンを820g、硝酸ストロンチウム4.45gおよび硝酸コバルトと硝酸鉄に代えて、硝酸鉄を85.0gとするほかは実施例3と同様の操作により本実施例に係る触媒(試料Na.4)を調製した。

実施例 5

MnおよびCoを含有するペロプスカイト型構

Na.5) を調製した。

実施例 6

耐熱性の複合酸化物としてNd 1.2 r 20 , を用いた触媒を調製した。

Nd. Zr. O、粉末は、硝酸ネオジム(Nd (NO.) · · 6 H.O) 2 1 9.1 g と硝酸ジルコニル (ZrONO. · 2 H.O) 1 3 3.6 g を溶解した水溶液 2 L に、10%のアンモニア水を1.8 L 加えて中和させ、共沈物を得たのち、水洗、ろ過後、乾燥し、600℃で3時間さらに800℃で3時間いずれも大気中で焼成することにより合成した。

次にNdェZrェO・粉末の60gを用意し、これに硝酸ムオジム58.49g、硝酸ストロンチウム7.06g、硝酸コバルト48.54gを溶解した110mの水溶液を加え、混合後、大気中で110℃、10時間乾燥し、その後さらに大気中で80℃、3時間焼成を行い、NdェZrェO・上にペロプスカイト型構造の複合酸化物Nde.mSreneCoOsを担待した粉末を得た。

ST AVAILABLE COPY

特開平1-168343(5)

次に、この粉末に塩化白金酸水溶液を含浸させ、1 1 0 ℃、1 0 時間大気中で乾燥後、さらに大気中で6 0 0 ℃、3 時間焼成し、0.5 重量%のPtを担待した触媒(試料Na 6) を調製した。 実施機7

担体として、SrTiO。粉末の70gを用意し、これに硝酸ランタン44.34g、硝酸ストロンチウム 5.42g、硝酸コバルト2235g、硝酸鉄20.68gを溶解した水溶液100๗を加え、混合後、実施例1と同様の遺作により乾燥、焼成を行い、SrTiO。上にペロブスカイト型構造の複合酸化物La。。。Sr。。。Co。。Fe。。4〇。を担持した粉末を得た。その後、実施例と同様にして硝酸パラジウムと硝酸ロジウムの混合水溶液を用いて、上配の粉末にPdとRhを担持し、Pdの0.4重量%を含む触媒(ば料1~1)を鋼製した。

実施例8

ペロブスカイト型構造の複合酸化物 Lao.。 Sro... Co Osの粉末の調製法を説明する。硝酸ラ

r s. x C o s. s F e s. 4 O s の粉末を、実施例 8 における硝酸コパルトを硝酸コパルトの 1 7 4.6 g と硝酸鉄 1 6 1.6 g に代える以外、同様の操作により作製した。該 L a s. * S r s. * C o s. * F e s. 4 O s 粉末 1 2 0 g に S r Z r O s 粉末 8 0 g を十分混合した。

次に、この混合粉末に実施例 8 と同様にして P d の 0.5 重量%を担持した触媒(試料 No.7)を調製した。

比較例1

実施例 8 で作製したペロプスカイト型構造の複合酸化物 Lao. **Sro. **CoO** の粉末を用い、これに硝酸パラジウム水溶液を用いて、実施例 8 と同様の方法で Lao. **Sro. **CoO** 上に Pdの 0.5 重量%を担持し、比較用の触媒(試料版 10)を钢製した。

比較例2

実施例 9 で作製したペロプスカイト型構造の複合酸化物 La...Sr...Co...Fe...4O.の粉末を用いるほか、比較例 1 と同様にして P d の 0.

ンタン346.5 g、硝酸ストロンチウム42.3 g、... 硝酸コバルト291.0 gを需留水に溶解し、水溶液5 eを作製した。次に中和共沈剤として、炭酸ナトリウムNa₂CO₂350gを溶解した水溶液5 eを用窓した。中和共沈剤を、先の水溶液に満下し、共沈物を得た。共沈物を十分水洗し、ろ過した後、真空乾燥した。これを500℃、3時間大気中で焼成後、粉砕し、800℃、3時間焼成を行い、さらに粉砕し、La。.. g S r c.. g C o O g の粉末を作製した。

市取のSrZrО。(純度99%、比表面積18㎡/8)の粉末100gと、上記により作製したしま。。Sr。。Co0。の粉末100gを十分混合した。次に、この混合粉末に、硝酸パラジウム水溶液を用いて、パラジウムを合浸後、110℃、10時間乾燥し、600℃、3時間大気中で焼成して、Pdを0.5重量%担持した触媒(試料Ma.8)を調製した。

実施例9

ペロプスカイト型構造の複合酸化物Lao. S

5 重量%を担持した比較用触媒(試料M 1 1)を 調製した。

比較例3

実施例 1 o S r 2 r 0 。 を $1 \text{ 8 m } / \text{ g } \text{ o } \alpha - A$ 2 r 0 。 に代えるほか、 同様の操作により本比較例 に係る触媒(試料 1 ku 1 2)を綱製した。

比较例。

実施例 9 における S r Z r o 。の代わりにルチル型の T i O 。粉末を用いるほか、同様にして本比較例に係る触媒(試料 M 1 3)を調製した。 試験例 1

触媒の耐熱性を調べるため、実施例、比較例で 調製した各触媒を大気中で1030℃、50時間 加熱処理した。

試験例2

実施例、比較例で調製した一部の触媒について、 入口ガス温度 9 3 0 ℃の排気ガス中で 5 時間の浄化活性の耐久試験を行った。ガス組成は、 C O 1. 0 %、 C o 2 1. 0 %、 H 2 O 1. 0 %、 O 2 を変動条件として残能 N 2 である。

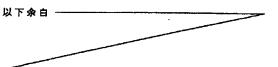
特開平1-168343(6)

(評価)

上記の耐熱・耐久試験を行った触媒について、450℃における一酸化炭素(C0)、プロピレン(C2H4)および酸化窒素(NO)の浄化率を測定した。測定に際し粉末状触媒を加圧成型し、約2m4のペレット状とし、反応管に充填した。測定時の空間速度は、30000hrづであり、ガス組成は、C01.0%、C2H2O,05%、C0110%、H2O10%、N10.2%、NO0.05%、O1を変動条件として、残部N1である。

第1表に、試験例1の結果を触媒の成分ととも に、記載した。本実施例の触媒は、比較例の触媒 に比べ耐熱性に優れ、耐熱性の複合酸化物を共存 させた効果があらわれている。

第2要に試験例2の結果を記載した。本実施例 の触媒は比較例のものに比べ耐久性に優れている。



第1数

	Ma.	烛 媒 組 成 (重量比)	浄化率 (%)		
	ITL	AN SA SE IDS (RESELL)	CO	CaH.	NO
	1	LaSr 2CoO230+SrZrO270+PdO.5	8 2	80	83
本	2	La., 5Sr., 5MnO260+SrT10240+PdO.5	79	76	76
	3	Lao. sSrc. sCoo. 4Fac. 40350+SrZrO2 50+Pd0.5	8 9	8 2	8 1
実	4	La. +Sr. 1Re0,50+SrZr0,50+Pd0.5	80	76	78
	5	Las. sSro. aMno. sCoo, sO350+LaA103 50+Pd1	88	8 5	83
施	6	Nd +Sr =CoO=40+Nd=Zr=O+60+Pt 0.5	83	79	80
69 4	7	Lao. sSr., 2Cos. eFeo. 40:30+SrTiO: 70+PdO.4+RhO.1	80	7 6	78
19	8	Lac. eSrc. 2Co0:50+Sr2r0:50+Pd0.5	78	7 6	76
	9	Lao. sSre. 2Coo. sPeo. 40260+SrZrOs 40+Pd0.5	В 0	78	76
比	10	Las. «Sro. "CoO"100+PdO.5	75	70	70
经	11	Las. #Sro. #Coo. #FBa. #0:100+Pd0.5	7 2	60	6 1
6到	1 2	La. sSr. zCoO230+A120270+Pd0.5	60	5 3	58
ויט	1 3	Lac. sSrc, 2Coc. 4Fee. 40a50+T10a50 +Pd0.5	5 9	4 2	4 0

第 2 表

	ECET No.	触媒組成(電量比)	浄化率 (%)		
	NUL 1004 NOR REE 1004 (EE)	, 750, 504; #EL 750, (MEDIC)	CO	CaH.	NO
本実施例	3	Las. sSrs. sCos. sFes. sO350+SrZrO3 50+Pd0.5	88	-80	8 1
妈	9	Lae. sSro. gCoo. aPeo. 40:50+SrT10: 50+Pd0.5	8 4	79	78
比較例	1 1	Lac. eSrc. 2Coc. eFec. 40:100+Pd0.5	7 5	6 9	70
Š.	1 3	Lag. sSrp. zCop. sFep. 40350+710250 +Pd0.5	68	6 2	68

特許出願人

株式会社豊田中央研究所

代 理 人

弁理士 萬 橋 克 彦



EST AVAILABLE COPY

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

2 3. 3.20

昭和 62 年特許願第 325048 号(特別平 1-168343 号, 平成 1 年 1 月 3 日 発行 公開特許公報 1-1684 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. C1.	識別 記号	庁内整理番号
B 0 1 J 2 3 / 6 4 B 0 1 D 5 3 / 3 6 B 0 1 J 2 3 / 8 9		A-8017-4G

平成 3.3.20 条行手 統 補 正 書 (晚)

平成 2 年1 1月28日

特許庁長官 段

1. 事件の表示

昭和62年特許頭第325048号

2. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒

3. 補正をする者

事件との関係特許出現人

愛知県愛知郡長久手町大字長淑字横道41番地の1 (360)株式会社豊田中央研究所 代表取縁役 森 本 英 武

4. 代理人

愛知県愛知郡長久手町大字長城字構道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内 (8304)弁理士 高 橋 克 彦

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の個



6. 補正の内容

A. 明細書中の記載を次のように矯正する。

(1) 第6 頁第 1 2 行に「L n_{1-x} A_x MO_{x J} とあるを「L n_{1-x} A_x MO₃ 」とする。

(2) 第7頁第9行に「10㎡/8」とあるを

「10㎡/g以上」とする。

(3)第14頁第14行に「ムオジム」とあるを 「ネオジム」とする。